

PAT-NO: JP407053876A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07053876 A
TITLE: RESIN COMPOSITION
PUBN-DATE: February 28, 1995

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
KAKEGAWA, JUNKO
TAKAYAMA, SHIGEKI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
ASAHI CHEM IND CO LTD N/A

APPL-NO: JP05189924
APPL-DATE: July 30, 1993

INT-CL (IPC): C08L101/00, C08K005/523 , C08L023/00 , C08L025/04 ,
C08L069/00
 , C08L071/12 , C08L071/12 , C08L077/00

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the composition capable of standing the use for a long period without causing the smoking, bleeding, etc., in molding and processing, discoloring moldings or deteriorating the flame retardancy by blending a nonhalogen thermoplastic resin with a specific phosphoric acid ester compound.

CONSTITUTION: This resin composition is obtained by blending (A) a nonhalogen thermoplastic resin selected from a polyphenylene ether resin [preferably poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene)ether, etc.], a polycarbonate resin (preferably the resin made from bisphenol A as a raw material), a polystyrene resin (preferably polystyrene, etc.), a polyolefin resin, a polyamide

resin and
a thermoplastic elastomer (preferably a styrene-butadiene block
copolymer,
etc.) with (B) a phosphoric acid ester compound expressed by the
formula [Q1 to
Q4 are each a 1-6C alkyl, R1 to R4 are each H or CH<SB>3</SB>; (n) is
≥1;
(n1) and (n2) are 0-2; (m1) to (m4) are 1-3] (preferably bisphenol A-
polycresyl
phosphate, etc).

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

DERWENT-ACC-NO: 1995-128575

DERWENT-WEEK: 199749

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resin composition. - comprises thermoplastic resin
contg. e.g polyphenylene ether, and phosphoric ester

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI KASEI KOGYO KK[ASAH]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0138712 (June 10, 1993) , 1992JP-0209924
(August 6, 1992)
, 1992JP-0239135 (September 8, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 07053876 A</u>	February 28, 1995	N/A
017 C08L 101/00		
JP 2672932 B2	November 5, 1997	N/A
017 C08L 101/00		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 07053876A	N/A	1993JP-0189924
July 30, 1993		
JP 2672932B2	N/A	1993JP-0189924
July 30, 1993		
JP 2672932B2	Previous Publ.	JP 7053876
N/A		

INT-CL (IPC): C08K005/523, C08L021/00 , C08L023/00 , C08L025/04 ,
C08L069/00 , C08L071/12 , C08L077/00 , C08L085/02 , C08L101/00

RELATED-ACC-NO: 1994-065636

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07053876A

BASIC-ABSTRACT:

The resin compsn. comprises (A) one or more of non-halogen-contg. thermoplastic resin selected from among polyphenylene ether, polycarbonate, polystyrene,

polyolefin and polyamide resins and thermoplastic elastomer and (B) phosphoric ester shown by formula (1).

In formula (1), Q1-4 = 1-6C alkyl gp.; R1-4 = methyl gp. or H; n = positive integer of 1 or higher; n1, n2 = 0 to 2; m1-4 = 1 to 3.

In (B), n1 and n2 are each 0 and R3 and R4 are methyl gps.

(A) is a polyphenylene ether, polycarbonate, polystyrene, polyolefin or polyamide resin or a resin compsn. consisting of polyphenylene ether and polystyrene resins, polyphenylene ether and polyolefin resins, polyphenylene ether and polyamide resins, polycarbonate and polystyrene resins or polyamide and polystyrene resins or thermoplastic elastomer.

In (B), Q1-4 are methyl gps.

(B) is shown by formula (II); Q1-4 = 1-6C alkyl gp.; Q'1-4 = H or 1-6C alkyl gp.; n = positive integer of greater than 1.

(B) is contained in 1 to 200, pref. 1 to 100 pts.wt. per 100 pts.wt. of (A).

ADVANTAGE - The resin compsn. does not cause change and volatilisation of flame retarder, has excellent flame retardance and retains its properties over a long period.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: RESIN COMPOSITION COMPRISE THERMOPLASTIC RESIN CONTAIN POLYPHENYLENE ETHER PHOSPHORIC ESTER

DERWENT-CLASS: A21 E11

CPI-CODES: A08-F03; E05-G08;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

B515 B702 B713 B720 B815 B832 B833 G011 G012 G013
G014 G015 G016 G017 G019 G100 M1 M121 M129 M132
M139 M148 M149 M150 M210 M211 M212 M213 M214 M215

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-53876

(43)公開日 平成7年(1995)2月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	K C B			
C 0 8 K 5/523	K C B			
C 0 8 L 23/00	K F M			
25/04	K G B			
69/00	K K M			

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-189924	(71)出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成5年(1993)7月30日	(72)発明者	掛川 純子 千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平4-209924	(72)発明者	高山 茂樹 千葉県袖ヶ浦市中袖5-1 旭化成工業株式会社内
(32)優先日	平4(1992)8月6日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平4-239135		
(32)優先日	平4(1992)9月8日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		
(31)優先権主張番号	特願平5-138712		
(32)優先日	平5(1993)6月10日		
(33)優先権主張国	日本(J P)		

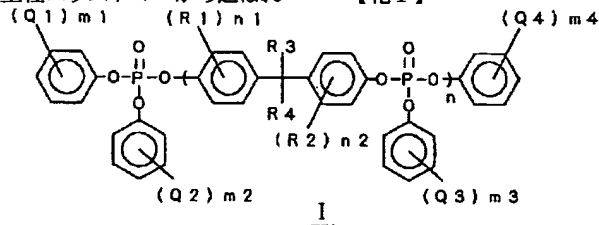
(54)【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【要約】

【構成】 (A) ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性エラストマーから選ばれ

た1種または2種以上の組み合わせからなる非ハロゲン熱可塑性樹脂と、特定の結合構造及び特定の末端置換構造を有する(B)一般式(I)、

【化1】



で表されるリン酸エステル化合物からなる樹脂組成物。

【効果】 従来の難燃性樹脂組成物に比べ、難燃剤の変性、揮発、しみ出しがなく、且つ長期の使用、リサイクル

使用、ひいては過酷な条件下にも初期特性を維持する優れた難燃性の非ハロゲン熱可塑性樹脂組成物を提供する。

1

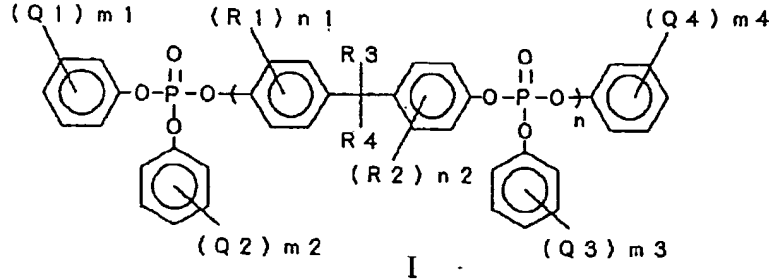
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性エラストマーから選*

*ばれた1種または2種以上の組み合わせからなる非ハロゲン熱可塑性樹脂と (B) 一般式 (I)、

【化1】



I

(式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、炭素数1から6のアルキル基を表し、R1、R2、R3、R4はメチル基、または水素を表す。nは1以上の整数を、n1、n2は0から2の整数を示し、m1、m2、m3、m4は、1から3の整数を示す。) で表されるリン酸エステル化合物からなる樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 成分のリン酸エステル化合物において、n1、n2が0で、R3、R4がメチル基である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂がポリカーボネート樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項5】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂がポリスチレン樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項6】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂がポリオレフィン樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項7】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項8】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂よりな*

※る樹脂組成物である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項9】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル樹脂とポリオレフィン樹脂よりなる樹脂組成物である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項10】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂がポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂よりなる樹脂組成物である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項11】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂がポリカーボネート樹脂とポリスチレン樹脂よりなる樹脂組成物である請求項1記載の樹脂組成物。

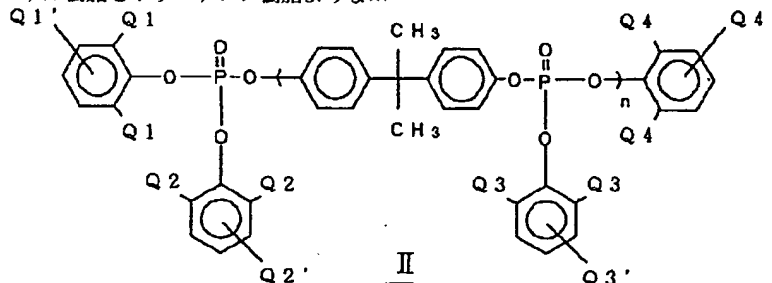
【請求項12】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂とポリスチレン樹脂よりなる樹脂組成物である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項13】 (A) 成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂が熱可塑性エラストマーである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項14】 (B) 成分のリン酸エステル化合物において、Q1、Q2、Q3、Q4がメチル基である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項15】 (B) 成分のリン酸エステル化合物が、一般式 (II)、

【化2】



II

(式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、炭素数1から6のアルキル基を表し、Q1'、Q2'、Q3'、Q4'は、水素または炭素数1から6のアルキル基を表す。nは1以上の整数を示す。) で表されるリン酸エステル化合物である請求項1記載の樹脂組成物。

★【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非ハロゲン熱可塑性樹脂に特定のリン酸エステル化合物を配合することにより

★50 得られる、成形加工時の発煙、揮発、ブリードがなく、

成形品の変色、ふくれ、吸水による電気的特性等の悪化のない、難燃性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】合成樹脂は一般に軽く、耐水性、耐薬品性、電気絶縁性、機械的諸性質が優れ、成形加工が容易であるため、建築材料、電気機器用材料、自動車用材料、繊維材料などとして広範囲に使用されている。しかし合成樹脂は金属材料及び無機材料に比べて燃焼し易いという欠点がある。このため合成樹脂を難燃化するための方法が多数提案されている。これら従来の難燃化方法のうち最も広く行われているのは、ハロゲン化合物、リン化合物、無機水和物等を合成樹脂に配合する方法であり、特に有機リン酸エステル化合物、例えばトリフェニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等は工業的に広く用いられている。しかし、従来使用されているこのような添加物は、成形加工の際や使用されている間に発煙、揮発を起したり、成形品表面に難燃剤がブリードする等の欠点があった。上記の欠点を解決する方法として分子量の大きい有機リン化合物が樹脂の難燃剤として採用され、開発を試みられている。例えば、欧州特許7460号公報にはトリ(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート化合物、欧州特許129824、129825、135726号公報にはレゾルシノール・ビスジフェニルホスフェート化合物等、米国特許4683255号公報にはトリビフェニルホスフェート化合物が開示されている。しかしながらこれらのリン化合物は樹脂の難燃化のために多量の添加量を必要としたり、あるいは我々の研究解析によれば、以下の問題点を有していることが判明した。即ち、これらリン酸エステル化合物により難燃化された樹脂組成物は成形時に金型を腐食させたり、成形加工の際や成形品が長期間使用されている間に難燃剤が変性したり、あるいは成形品が変色やふくれを起したり、またテレビジョンを初めとする各種電気部品や自動車部品など高温・高湿度の過酷な条件に曝されて使用される場合、吸水等により電気的特性、難燃特性が悪化する等、*

* 最近の厳しい要求特性を満足するものではないことが判った。このように従来は十分な難燃性と製品としての要求性能を同時に満足する樹脂組成物を提供することはできなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、難燃剤の変性、揮発、しみ出し等の問題がなく、且つ長期間の使用、リサイクル使用、ひいては過酷な条件下にも初期特性を維持する優れた難燃性の非ハロゲン熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。また、優れた特性の樹脂を提供するのみならず、近年環境への影響、人体への安全性の問題からハロゲン樹脂の使用は好ましくなく、市場要求の高まっている非ハロゲン樹脂の非ハロゲン難燃化を達成し、地球環境問題の技術的な解決に供することができた。

【0004】

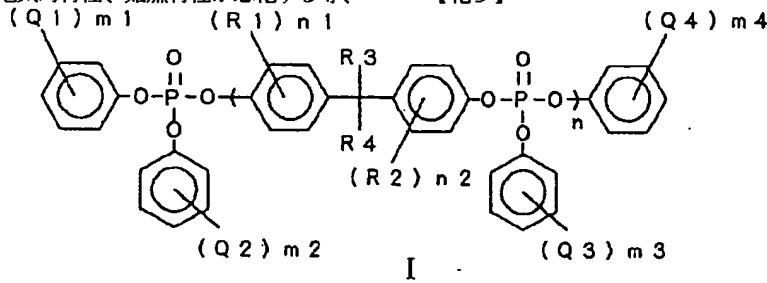
【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、次の(A)成分非ハロゲン熱可塑性樹脂と(B)成分リン酸エステル化合物を組み合わせた組成物が優れた特性を有することを見出した。特に本発明の(B)成分はビスフェノール類による結合構造とアルキル置換単官能フェノールによる末端構造を同時に有し、これを非ハロゲン熱可塑性樹脂と用いれば、成形加工時の発煙、揮発、ブリードがなく、成形品の変色、ふくれ、吸水による電気的特性、難燃特性等の悪化のない、長期の使用、リサイクル使用に耐える、優れた組成物を得ることが判明し、本発明に至った。

【0005】すなわち、本発明は(A)ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性エラストマーから選ばれた1種または2種以上の組み合わせからなる非ハロゲン熱可塑性樹脂と(B)一般式

(I)、

【0006】

【化3】



【0007】(式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、炭素数1から6のアルキル基を表し、R1、R2、R3、R4はメチル基、または水素を表す。nは1以上の整数を、n1、n2は0から2の整数を示し、m1、m2、m3、m4は、1から3の整数を示す。)で表されるリ※50

※リン酸エステル化合物からなる樹脂組成物により、成形加工時の発煙、揮発、ブリードがなく、成形品の変色、ふくれ、吸水による電気的特性等の悪化のない、長期の使用、リサイクル使用に耐える優れた難燃性の樹脂組成物を提供するものである。

5

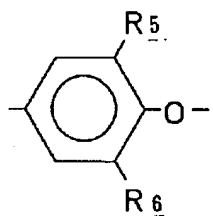
【0008】以下本発明を詳述する。まず本発明に用いる非ハロゲン熱可塑性樹脂(A)について説明する。本発明の(A)成分は、ポリフェニレンエーテル樹脂(A₁)、ポリカーボネート樹脂(A₂)、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などのポリスチレン樹脂(A₃)、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂(A₄)、6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,10-ナイロン、12-ナイロンなどのポリアミド樹脂(A₅)、熱可塑性エラストマー(A₆)から選ばれた1種または2種以上の組み合わせからなる非ハロゲン熱可塑性樹脂である。これらの樹脂単独の他に、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂よりなる樹脂組成物、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリオレフィン樹脂よりなる樹脂組成物、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂よりなる樹脂組成物、ポリカーボネート樹脂とポリスチレン樹脂よりなる樹脂組成物、ポリアミド樹脂とポリスチレン樹脂よりなる樹脂組成物を使用することができる。特にポリフェニレンエーテル樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂はリン酸エステル化合物による難燃化効果の高い樹脂であり、本発明の(A)成分として、単独または他の樹脂と混合して用いると非ハロゲン難燃材料として最適な組成物を得ることができる。

【0009】本発明の(A)成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂として、ポリフェニレンエーテル樹脂(A₁)そのもの、あるいは、ポリフェニレンエーテル樹脂にその他の樹脂を混合して用いることができる。ポリフェニレンエーテル樹脂(A₁)としては、一般式(III)：III-1、III-2、

【0010】

【化4】

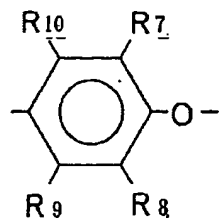
(III-1)



【0011】

【化5】

(III-2)



6

【0012】(式中、R5、R6、R7、R8、R9、R10は炭素1~4のアルキル基、アリール基、水素等の一価の残基であり、R9、R10は同時に水素ではない。)を繰り返し単位とし、構成単位が上記(III-1)及び(III-2)からなる単独重合体、あるいは共重合体が使用できる。ポリフェニレンエーテル樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ(2,6-ジメチル-4-フェニレンエーテル)、ポリ(2-メチル-6-エチル-4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-4-フェニレン)エーテル、等のホモポリマーが挙げられる。

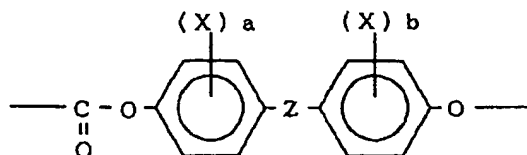
【0013】このうち、特に好ましいものは、ポリ(2,6-ジメチル-4-フェニレン)エーテルである。ポリフェニレンエーテル共重合体は、ポリフェニレンエーテルモノマー単位を主成分とするポリフェニレンエーテル共重合体、例えば2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体あるいはo-クレゾールとの共重合体あるいは2,3,6-トリメチルフェノール及びo-クレゾールとの共重合体等を包含する。

【0014】本発明においてポリフェニレンエーテル樹脂と混合して用いることのできる樹脂としては、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などのポリスチレン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,10-ナイロン、12-ナイロンなどのポリアミド樹脂の他に、ポリカーボネート樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリル樹脂、フェノール樹脂、フェノールノボラック等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0015】本発明の(A)成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂として、ポリカーボネート樹脂(A₂)そのもの、あるいは、ポリカーボネート樹脂にその他の樹脂を混合して用いることができる。ポリカーボネート樹脂(A₂)としては、一般式(IV)：IV-1、

【0016】

【化6】

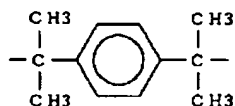


【0017】で表される繰り返し単位を有する重合体を用いることができる。ここで、Zは単なる結合を示すかあるいは炭素数1～8のアルキレン、炭素数2～8のアルキリデン、炭素数5～15のシクロアルキレン、SO₂、SO、O、COまたは式(IV-2)、

【0018】

【化7】

(IV-2)



【0019】で表される基を意味する。また、Xは水素、または1～8個の炭素原子を有する飽和アルキル基を示し、a及びbは0～4の整数を示す。このポリカーボネート樹脂は、例えば溶剤法、すなわち塩化メチレン等の溶剤中で公知の酸受容体、分子量調節剤の存在下、二価フェノールとホスゲンのようなカーボネート前駆体との反応または二価フェノールとジフェニルカーボネートのようなカーボネート前駆体とのエステル交換反応によって製造することができる。

【0020】ここで用いることのできる二価フェノールとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕、ハイドロキノ、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルのような化合物を挙げることができる。特にビスフェノールAを単独、あるいは他の二価フェノールと混合して用いることが好ましい。また、これら二価フェノールは二価フェノールのホモポリマーまたは2種以上のコポリマーもしくはブレンド物であってもよい。更に、本発明で用いるポリカーボネート樹脂は多官能性芳香族化合物を二価フェノール及び、またはカーボネート前駆体と反応させた熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

【0021】本発明においてポリカーボネート樹脂と混合して用いることのできる樹脂としては、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などのポリスチレン樹脂の他にポリフェニレンエーテル樹

* 脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリル樹脂、フェノール樹脂、フェノールノボラックなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0022】本発明の(A)成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂として、ポリスチレン樹脂(A₃)そのもの、あるいは、ポリスチレン樹脂にその他の樹脂を混合して用いることができる。ポリスチレン樹脂(A₃)としては、ビニル芳香族重合体、ゴム変性ビニル芳香族重合体を用いる。

【0023】ビニル芳香族重合体としては、スチレンのほか、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、p-tert-ブチルスチレンなどの核アルキル置換スチレン、α-メチルスチレン、α-メチル-p-メチルスチレンなどのα-アルキル置換スチレン等の重合体、及びこれら1種以上と他のビニル化合物の少なくとも1種以上との共重合体、これら2種以上の共重合体が挙げられる。ビニル芳香族化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル化合物類、無水マレイン酸等の酸無水物などが挙げられる。これらの重合体の中で特に好ましい重合体は、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体(AS樹脂)である。

【0024】また、ゴム変性ビニル芳香族重合体に用いるゴムとしては、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、ブタジエン-イソブレン共重合体、天然ゴム、エチレン-プロピレン共重合体などを挙げることができる。特に、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体が好ましく、ゴム変性芳香族重合体としては、ゴム変性ポリスチレン(HIPS)、ゴム変性スチレン-アクリロニトリル共重合体(ABS樹脂)が好ましい。

【0025】本発明においてポリスチレン樹脂と混合して用いることのできる樹脂としては、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 10-ナイロン、12-ナイロンなどのポリアミド樹脂の他にポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフ

タレート、アクリル樹脂、フェノール樹脂、フェノールノボラックなどが挙げられるが、これらに限定されない。

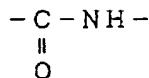
【0026】本発明の(A)成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂として、ポリオレフィン樹脂(A₄)そのもの、あるいは、ポリオレフィン樹脂にその他の樹脂を混合して用いることができる。ポリオレフィン樹脂(A₄)としては、高密度ポリエチレン、超高分子量高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、比重0.90未満の超低密度ポリエチレン、ポリプロピレンなどの単独重合体や、エチレン、プロピレン、他のα-オレフィン、不飽和カルボン酸またはその誘導体のなかから選ばれる2種以上の化合物の共重合体、例えばエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-(ブテン-1)共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン-(1-ヘキセン)共重合体、プロピレン-(4-メチル-1-ペンテン)共重合体、およびポリ(4-メチル-1-ペンテン)、ポリブテン-1などが挙げられる。これらは単独もしくは混合して用いることができる。

【0027】本発明においてポリオレフィン樹脂と混合して用いることのできる樹脂としては、ポリフェニレンエーテル樹脂の他に、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリル樹脂、フェノール樹脂、フェノールノボラックなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0028】本発明の(A)成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂として、ポリアミド樹脂(A₅)そのもの、あるいは、ポリアミド樹脂にその他の樹脂を混合して用いることができる。ポリアミド樹脂(A₅)としてはポリマー主鎖中に式(V)、

【0029】

【化8】



V

【0030】で表される結合を有するものであって、加熱溶解できるものであれば、いずれも使用可能である。例えば、4-ナイロン、6-ナイロン、6,6-ナイロン、12-ナイロン、6,10-ナイロン、テレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンとから得られる

ポリアミド、アジピン酸とメタキシリレンジアミンとから得られるポリアミド、アジピン酸とアゼライン酸及び2,2-ビス(p-アミノシクロヘキシル)-アロパンとから得られるポリアミド、テレフタル酸と4,4'-ジアミノジクロヘキシルメタンとから得られるポリアミドなどが挙げられ、これらは単独あるいは、この中の2種以上の組み合わせから成る共重合体、あるいは単独重合体と共重合体を混合として用いることができる。

【0031】本発明においてポリアミド樹脂と混合して用いることのできる樹脂としては、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂などのポリスチレン樹脂の他に、ポリカーボネート樹脂、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリル樹脂、フェノール樹脂、フェノールノボラックなどが挙げられるが、これらに限定されない。

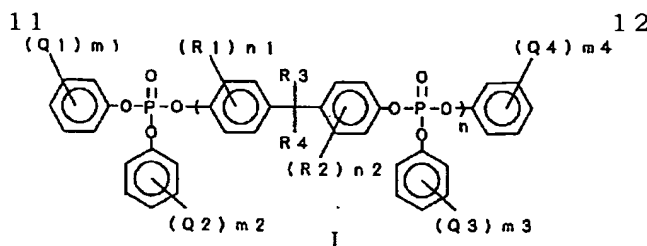
【0032】本発明の(A)成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂として、熱可塑性エラストマー(A₆)そのもの、あるいは、熱可塑性エラストマーとその他の樹脂を混合して用いることができる。熱可塑性エラストマー(A₆)としては、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ブタジエン部分の一部または全てが水素添加されたスチレン-ブタジエンブロック共重合体、エチレン-プロピレンエラストマー、スチレングラフトエチレン-プロピレンエラストマー、熱可塑性ポリエステルエラストマー、エチレン系アイオノマー樹脂、ゴム状のコアと非ゴム状ポリマーのシェルからなるコア・シェルポリマーなどであり、特にスチレン-ブタジエンブロック共重合体、及びブタジエン部分の一部または全てが水素添加された、スチレン-ブタジエンブロック共重合体が好ましい。

【0033】本発明において熱可塑性エラストマーと混合して用いることのできる樹脂としては、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアセタール、フェノール樹脂、フェノールノボラックなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0034】以下、本発明で用いる(B)成分のリン酸エステル化合物について説明する。本発明で用いるリン酸エステル化合物は一般式(I)、

【0035】

【化9】



【0036】(式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、炭素数1から6のアルキル基を表し、R1、R2、R3、R4はメチル基、または水素を表す。nは1以上の整数を、n1、n2は0から2の整数を示し、m1、m2、m3、m4は、1から3の整数を示す。)で、表される。一般式(I)におけるQ1、Q2、Q3、Q4のうち特に好ましいのはメチル基である。

【0037】一般式(I)におけるR1、R2、R3、R4はメチル基、または水素を表す。またn1、n2は0から2の整数を示す。一般式(I)におけるnは1以上の整数であってその数により耐熱性、加工性が異なってくる。好ましいnの範囲は1〜5である。また該リン酸エステルはn量体の混合物であってもかまわない。

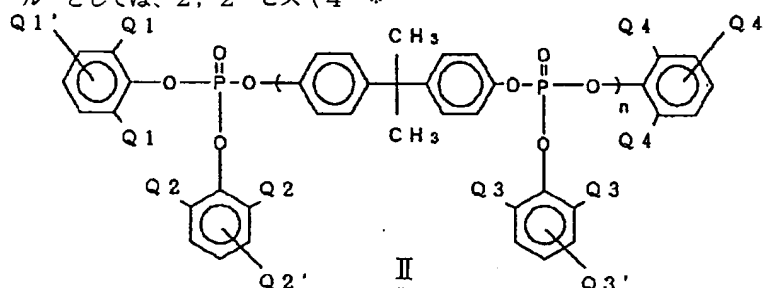
【0038】本発明の(B)成分のリン酸エステル化合物は”特定の二官能フェノール”による結合構造と、”特定の単官能フェノール”による末端構造を有す。”特定の二官能フェノール”としては、2, 2-ビス(4-*

*ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称ビスフェノールA〕、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのビスフェノール類が挙げられるが、これに限定されない。特にビスフェノールAが好ましい。

【0039】”特定の単官能フェノール”としては、モノアルキルフェノール、ジアルキルフェノール、トリアルキルフェノールを単独または2種以上の混合物として使用できる。特にクレゾール、ジメチルフェノール(混合キシレノール)、2, 6-ジメチルフェノール、トリメチルフェノールが好ましい。更に、(B)成分のリン酸エステル化合物は、一般式(II)で表される。

【0040】

【化10】



【0041】(式中、Q1、Q2、Q3、Q4は、炭素数1から6のアルキル基を表し、Q1'、Q2'、Q3'、Q4'は、水素または炭素数1から6のアルキル基を表す。nは1以上の整数を示す。)で表されるリン酸エステル化合物を含有する。(B)成分のリン酸エステル化合物は2つ以上のリン酸エステルを”二官能フェノール；ビスフェノール類”で結合したものであり、このことにより揮発性が大幅に抑制されている。しかも従来のポリホスフェート、例えばレゾルシノールやヒドロキノンで結合したものでない達成し得なかった、以下に記す高度な性能を示す。具体的には本発明の樹脂組成物は従来のポリホスフェートを用いた樹脂組成物において高温高湿条件下での暴露試験で発生する成形物の変色やふくれ、あるいは吸水による絶縁破壊を抑制することができる。また”単官能フェノール”としてモノアルキルフェノール又はジアルキルフェノール、トリアルキルフェノールを用いることにより、本発明の樹脂組成物は、無置換の単官能フェノールによる末端構造を有するリン酸エステル化合物を用いた場合に比較して、熱安定性、耐加水分解性がさらに大きく向上している。この単官能フェノールにおける1個から3個のアルキル基の核置換効果は、このリン酸エステル化合物を用いた樹脂組成物の耐加水分解性の向上の点で特に著しく、単にアルキル置換単官能フェノールの酸性度の変化からは到底予想できるものではなかった。この様に本発明の(B)成分はビスフェノール類による結合構造とアルキル置換単官能フェノールによる末端構造を同時に有し、このリン酸エステル化合物を用いることにより、加熱雰囲気下で水分と接触した際にも初期特性を維持する優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0042】従来の、単に分子量の大きい有機リン酸エステル化合物例えばレゾルシノール・ポリホスフェート

ト、ハイドロキノン・ポリホスフェート等は熱安定性に劣り、リン酸エステル化合物と非ハロゲン熱可塑性樹脂との間で反応が起こりゲル化のような問題を起こすため、組成物を高温でロスなく加工することができなかった。また、樹脂との組成物において、リン酸エステル化合物の分解によって生成するリン酸のような酸性成分によって、非ハロゲン熱可塑性樹脂の分解が促進され分子量の低下、物性の低下を引き起こし実用性、長期安定性に欠けるという問題があった。更には、リン酸エステルの分解によって生成する酸性成分によって、成形加工機械の金属部分や、樹脂組成物が使用される際に接触する製品の金属部分を腐食させるという問題もあった。

【0043】これに対して本発明では、加水分解性のみならず熱安定性にも優れ、本発明の(B)成分のリン酸エステル化合物と非ハロゲン熱可塑性樹脂を組み合わせることで、本発明の樹脂組成物は加工時の発煙、揮発、吸水による電気的特性の悪化等の問題がないばかりでなく、樹脂組成物の分解性が著しく抑制され、成形加工機械の金属部分や成形品が接触する金属部分を腐食させるという問題も解決している。

【0044】(B)成分のリン酸エステル化合物は、“特定の二官能フェノール”と“特定の単官能フェノール”をオキシ塩化リンと反応させることにより得ることができるが、この製法になら制約されることはない。本発明の樹脂組成物に用いる(A)成分の非ハロゲン熱可塑性樹脂と(B)成分のリン酸エステル化合物の配合割合は発明の効果が十分に発揮できる限り、特に限定されるものではないが、(B)成分の配合割合が少なすぎる難燃性が不十分であり、多すぎると樹脂の耐熱性が損なわれる。(A)成分100重量部に対して、好ましくは(B)成分1~200重量部、さらに好ましくは1~100重量部である。(A)成分の配合割合が1重量部未満では難燃性が不十分であり、配合量が100重量部を超えると樹脂の耐熱性などが損なわれる。

【0045】本発明の組成物の製造方法は、一般的に知られている押出機、加熱ロール、ニーダー、バンバリーミキサー等の混練機を用いて混練製造することができ

る。また、本発明の樹脂組成物は発明の効果を損なわない範囲で他の難燃剤、例えば、デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA、ヘキサブロモベンゼン、ヘキサブロモシクロデカン、パークロロシクロデカンを始めとした公知の有機ハロゲン化合物、アンモニウムプロマイドなどの含ハロゲン無機化合物、赤リン、ポリリン酸、リン酸アンモニウムなどの有機、あるいは無機のリ化合物、トリス(ハロプロピル)ホスフェート、トリス(ハロエチル)ホスフェートなどの含ハロゲンリン化合物、塩化ホスフォニトリル誘導体、ホスフォノアミド系などの含窒素リン化合物、メラミン、尿酸、メチロールメラミン、ジシアジアミド、メラミンフォルムアルデヒド樹脂、尿酸フォルムアルデヒド樹脂、トリアジン化合物などの窒素化合物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、ドーソナイトなどの無機水和物、酸化アンチモン、アンチモン酸塩メタホウ酸バリウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化モリブデン、モリブデン酸アンモニウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウム、メタホウ酸バリウム、酸化スズなどの無機化合物、ポリテトラフルオロエチレン、シロキサン化合物などの滴下防止剤等を併用してもかまわない。

【0046】また、本発明の樹脂組成物に発明の効果を損なわない範囲で他の添加剤、例えば可塑剤、離型剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、及び光安定剤などの安定剤、あるいは染顔量を含有させることができるのはもちろん、この他にもガラス繊維、ガラスチップ、ガラスビーズ、炭素繊維、ウォラストナイト、炭酸カルシウム、タルク、雲母、木粉、スレート粉、繊維質アスベスト等の充填剤を添加することもできる。

【0047】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の例に限定されるものではない。実施例に用いたリン酸エステル化合物を表1に示した。

【0048】

【表1】

名称	化学構造	名称	化学構造
リン酸エステル A (ビスフェノールA・ポリ クレジールホスフェート)		リン酸エステル D (トリフェノール・ポリ フェニルホスフェート)	
リン酸エステル B (ビスフェノールA・ポリ キリニールホスフェート)		リン酸エステル E (トリフェノール・ポリ フェニルホスフェート)	
リン酸エステル C (ビスフェノールA・ポリ 6-キリニールホスフェート)		リン酸エステル F (トリフェノール・ポリ フェニルホスフェート) (大八化学製 商品名TPP)	

【0049】

【実施例1】クロロホルム中30℃で測定した極限粘度〔η〕が0.52であるポリ2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル（以下PPEと略称する。）10重量部とリン酸エステルA（n=1～3の混合物）（ビスフェノールA・ポリクレジールホスフェート）18重量部とをシリンダー温度320℃に設定したPCM-30二軸押出機〔池貝鉄工（株）製〕にて熔融混練しペレットを得た。このペレットを用いて300℃にて射出成形を行い試験片を得た。この試験片を用いて評価を行い、結果を表2に示した。

40* 【0050】難燃性の評価はUL-94に規定された垂直燃焼試験方法に準じ、8分の1インチ試験片を用いて行い、ランク付けをした。組成物の加水分解性の評価は高温高湿暴露試験後の成形片の外観変化、重量%で示した吸水率、難燃性の評価によった。高温高湿暴露試験は試験片を120℃、2気圧飽和水蒸気下で96時間暴露することにより行った。

【0051】組成物の揮発性の評価は射出成形機のノズル部における発煙量を目視で観察した。

【0052】

*50 【実施例2】実施例1におけるリン酸エステルAをリン

17

酸エステルB (n=1~3の混合物) (ビスフェノールA・ポリキシレニルホスフェート) に代えた以外は、実施例1と同様に評価を行い、結果を表2に示した。

【0053】

【比較例1】実施例1におけるリン酸エステルAをリン酸エステルD (n=1~3の混合物) (レゾルシノール・ポリフェニルホスフェート) に代えた以外は、実施例1と同様に評価を行い、結果を表2に示した。

【0054】

【比較例2】実施例1におけるリン酸エステルAをリン*10

18

*酸エステルF (トリフェニルホスフェート〔大八化学製：商品名TPP〕) に代えた以外は、実施例1と同様に評価を行い、結果を表2に示した。

【0055】

【比較例3】実施例1に用いたPPE100重量部を単独で、実施例1と同じく2軸押出機にて熔融混練しペレットを得た。このペレットを用いて、実施例1と同様に評価を行い、結果を表2に示した。

【0056】

【表2】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3
(A) 非ハロゲン熱可塑性樹脂： ポリフェニルホスフェート樹脂 重量部	100	100	100	100	100
(B) リン酸エステル 重量部	A (ビスフェノールA・ポリ クレジールホスフェート)	18			
	B (ビスフェノールA・ポリ キシレニルホスフェート)	18			
	D (レゾルシノール・ポリ フェニルホスフェート)		18		
	F (トリフェニルホスフェート)			18	
難燃性 (UL94)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-1
高温高湿暴露試験後の 試験片の外観変化	変化なし	変化なし	変色 ふくれ	変色	-
高温加湿暴露試験後の 吸水平 (重量%)	1.5	1.0	20.1	4.2	-
高温加湿暴露試験後の 難燃性 (UL94)	V-0	V-0	V-2	V-1	-
発煙量 (目視)	殆どなし	殆どなし	殆どなし	多い	-

【0057】

【実施例3】実施例1で用いた2軸押出機にて熔融混練して得たペレットを、30℃-150℃ラボプラストミル〔東洋精機(株)製〕にて窒素雰囲気下330℃で60分混練を行い、混練品のゲル分析を行った。結果を表3に示す。ゲル分析は粉碎した試料0.5gをクロロホルムを用いてソックスレー抽出を5時間行い、未溶のゲル分を145℃で60分間真空乾燥により求め、試料重量に対する百分率で表した。抽出に用いた円筒濾紙はワットマンのセルローズ製(CATNo. 2800189)を用いた。

【0058】

※【比較例4】比較例1で用いた2軸押出機にて熔融混練して得たペレットを用いて、実施例3と同様に評価を行い、結果を表3に示した。

【0059】

【表3】

※50

		実施例3	比較例4
(A) 非ハロゲン熱可塑性樹脂: ポリスチレン樹脂 重量部		100	100
(B) リン酸エステル 重量部	A (ビスフェノールA・ポリ クリルメタクリレート)	18	
	D (ビスフェノールA・ポリ フタジメタクリレート)		18
ゲル分析値	混練前	≤ 3	≤ 3
重量%	混練後	≤ 3	82

【0060】

【実施例4】実施例1で用いたPPEを68重量部と耐衝撃性ポリスチレン樹脂（以下HIPSと略称する。）〔旭化成工業（株）製：旭化成ポリスチレン492〕24重量部、ポリスチレン樹脂（以下GPPSと略称する。）〔旭化成工業（株）製：旭化成ポリスチレン685〕8重量部、及びリン酸エステルA14重量部、オクタデシル-3-（3-5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート0.3重量部を混合し、シリンダー温度300℃に設定した二軸押出機にて溶融混練しペレットを得た。このペレットを用いて280℃にて射出成形を行い試験片を得た。この試験片を用いて実施例1と同様に評価を行い、結果を表4に示した。

【0061】組成物の加水分解性の評価は高温高湿暴露試験後の成形品の外観変化、重量%で示した吸水率、絶縁破壊強さ、難燃性の評価によった。高温高湿暴露試験は試験片を120℃、2気圧飽和水蒸気下で198時間暴露することにより行った。絶縁破壊強さはJIS C

2110に従って対極、短時間法で測定した。ここで上部電極は20mmφ球状電極、下部電極は25mmφ柱状電極を用い、20℃シリコン油中でAC50Hz、昇圧速度1KV/secの条件で測定した。

【0062】

【実施例5】実施例4におけるリン酸エステルAをリン酸エステルBに代えた以外は、実施例4と同様に評価を行い、結果を表4に示した。

【0063】

- 10 【実施例6】実施例4におけるリン酸エステルAをリン酸エステルC（n=1～3の混合物）（ビスフェノールA・ポリ（2,6-キシレニル）ホスフェート）に代えた以外は、実施例4と同様に評価を行い、結果を表4に示した。

【0064】

【比較例5】実施例4におけるリン酸エステルAをリン酸エステルDに代えた以外は、実施例4と同様に評価を行い、結果を表4に示した。

【0065】

- 20 【比較例6】実施例4におけるリン酸エステルAをリン酸エステルE（n=1～3の混合物）（ヒドロキノン・ポリフェニルホスフェート）に代えた以外は、実施例4と同様に評価を行い、結果を表4に示した。

【0066】

【比較例7】実施例4におけるリン酸エステルAをリン酸エステルFに代えた以外は、実施例4と同様に評価を行い、結果を表4に示した。

【0067】

30 【比較例8】実施例4におけるリン酸エステルAを配合しない以外は実施例4と同様に評価を行い、結果を表4に示した。

【0068】

【表4】

		実施例4	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
(A) 非ハロゲン 熱可塑性樹脂 重量部	PPE	68	68	68	68	68	68	68
	HIPS	24	24	24	24	24	24	24
	GPPS	8	8	8	8	8	8	8
(B) リン酸エステル 重量部	A (ビスフェノールA・ポリ クロロフェニール)	14						
	B (ビスフェノールA・ポリ メチルクロロフェニール)		14					
	C (ビスフェノールA・ポリ(2, 6-メチル)クロロフェニール)			14				
	D (ビスフェノールA・ポリ フェニール)				14			
	E (ビスフェノールA・ポリ フェニール)					14		
	F (トリフェニール)						14	
難燃性 (UL94)		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2OUT
高温高湿暴露試験後の 試験片の外観変化		変化なし	変化なし	変化なし	変色 ふくれ	変色 ふくれ	変色	-
高温高湿暴露試験後の 吸水率 (重量%)		3	2	1	29	13	11	-
高温高湿暴露試験後の 絶縁破壊強度 (kV/mm)		48	46	47	7	9	11	-
高温高湿暴露試験後の 難燃性 (UL94)		V-0	V-0	V-0	V-2OUT	V-2	V-2OUT	-
発煙量 (目視)		殆どなし	殆どなし	殆どなし	殆どなし	殆どなし	多い	殆どなし

V2-OUT : V-2 の規格に達しないことを意味する

【0069】

【実施例7】実施例4で用いた2軸押出機にて熔融混練して得たペレットを、実施例3と同様に、30℃-150ラボプラストミル（東洋精機（株）製）にて窒素雰囲気下330℃で60分混練を行い、混練品のゲル分析を行った。結果を表5に示した。

【0070】

【比較例9】比較例5で用いた2軸押出機にて熔融混練して得たペレットを用いて、実施例7と同様に評価を行い、結果を表5に示した。

【0071】

【表5】

		実施例7	比較例9
(A) 非ハロゲン 熱可塑性樹脂 重量部	PPE	68	68
	HIPS	24	24
	GPPS	8	8
(B) リン酸エステル 重量部	A (ビスフェノールA・ポリ クロロフェニール)	14	
	D (ビスフェノールA・ポリ フェニール)		14
ゲル分析値 重量%	混練前	≤ 3	≤ 3
	混練後	≤ 3	78

【0072】

【実施例8】実施例4におけるPPEを34重量部に、HIPSを57重量部に、GPPSを9重量部に代えた以外は、実施例4と同様に評価を行い、結果を表6に示した。組成物の加水分解性の評価は熱水浸漬試験後の成形片の外観変化、重量%で示した吸水率の評価によった。熱水浸漬試験は試験片を80℃の温水中に600時間浸漬することにより行った。

【0073】

【実施例9】実施例8におけるリン酸エステルAをリン 10
酸エステルBに代えた以外は、実施例8と同様に評価を*

*を行い、結果を表6に示した。

【0074】

【比較例10】実施例8におけるリン酸エステルAをリン酸エステルDに代えた以外は、実施例8と同様に評価を行い、結果を表6に示した。

【0075】

【比較例11】実施例8におけるリン酸エステルAをリン酸エステルFに代えた以外は、実施例8と同様に評価を行い、結果を表6に示した。

【0076】

【表6】

		実施例8	実施例9	比較例10	比較例11
(A) 非ハロゲン 熱可塑性樹脂 重量部	PPE	34	34	34	34
	HIPS	57	57	57	57
	GPPS	9	9	9	9
(B) リン酸エステル 重量部	A (ビスフェノールA・ホリ クレート)	14			
	B (ビスフェノールA・ホリ メチレンクレート)		14		
	D (ビスフェノールA・ホリ フェニレンクレート)			14	
	F (トリフェニレンクレート)				14
難燃性 (UL94)		V-0	V-0	V-0	V-0
熱水浸漬試験後の 外観変化		変化なし	変化なし	変色	変色
熱水浸漬試験後の 吸水率 (重量%)		0.2	0.1	8.4	1.0
発煙量 (目視)		殆どなし	殆どなし	殆どなし	やや多い

【0077】

【実施例10】ポリカーボネート樹脂〔三菱瓦斯化学(株)製：ユーピロン(商標)E-2000〕100重量部とリン酸エステルA35重量部とをシリンダー温度250℃に設定したPCM-30二軸押出機にて熔融混練しペレットを得た。このペレットを用いて220℃にて射出成形を行い試験片を得た。この試験片を用いて実施例1と同様に難燃性の評価を行い結果を表7に示した。組成物の加水分解性の評価は熱水浸漬試験後の試験片の外観変化によった。熱水浸漬試験は試験片を70℃の温水中に96時間浸漬することにより行った。 ※

※【0078】

40 【比較例12】実施例10におけるリン酸エステルAをリン酸エステルDに代えた以外は、実施例10と同様に評価を行い、結果を表7に示した。

【0079】

【比較例13】実施例10に用いたポリカーボネート樹脂を単独で、320℃にて射出成形を行い試験片を得た。この試験片を用いて実施例10と同様に評価を行い結果を表7に示した。

【0080】

【表7】

25		26		
		実施例10	比較例12	比較例13
(A). 非ハロゲン熱可塑性樹脂 ポリカーボネート樹脂 重量部		100	100	100
(B) リン酸エステル 重量部		リン酸エステル A 35	リン酸エステル D 35	なし
難燃性 (UL94)	最大燃焼時間 (SEC)	2.6	3.5	57.3
	平均燃焼時間 (SEC)	0.7	1.6	23.5
	判定	V-0	V-0	V-2OUT
加水分解促進試験後の外観		変化なし	失透	変化なし

V2-OUT : V-2 の規格に達しないことを意味する

【0081】

【実施例11】

ABS樹脂の製造

平均粒子径0.30μmであるブタジエンラテックス750重量部（ゴム換算40重量%）及び乳化剤（不均化ロジン酸カリウム）1重量部を重合槽に仕込み、攪拌しながら窒素気流中で70℃に昇温し、これにアクリロニトリル200重量部、スチレン500重量部、クメンハイドロパーオキシド0.8重量部、トードデシルメルカプタン0.7重量部の混合液と蒸留水500重量部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート1.0重量部、硫酸第一鉄（FeSO₄・7H₂O）0.10重量部、エチレンジアミン4酢酸・2Na塩0.2重量部を溶解させた水溶液を6時間にわたって添加することにより、重合を行った。

【0082】添加終了後、更に2時間攪拌継続し、重合を終えた。重合率は、94%であった。生成したグラフト共重合体ラテックスは、希硫酸水溶液で凝固した後、洗浄、脱水、乾燥して白色のABS樹脂を得た。

AS樹脂の製造

水180重量部に過硫酸カリウム0.4重量部とロジン酸カリウム2.0重量部を加えて溶解させ、この水溶液にスチレン70重量部、アクリロニトリル30重量部及び*

20 *びドデシルメルカプタン0.2重量部を加え70℃で4時間反応させて、芳香族ビニル共重合体を得た。重合率は94%であった。生成した共重合体は、希硫酸水溶液で凝固した後、洗浄、脱水、乾燥して白色粉末のAS樹脂を得た。重量平均分子量が25000のポリカーボネート樹脂50重量部と上記のABS樹脂20重量部、AS樹脂30重量部、リン酸エステルA10重量部をヘンシェルミキサーにて混合した後、シリンダー温度250℃に設定したPCM-30二軸押出機にて溶融混練しペレットを得た。このペレットを用いて250℃にて射出成形を行い試験片を得た。この試験片を用いて難燃性の評価を行い結果を表10に示した。

30 【0083】難燃性の評価はUL-94に規定された水平燃焼試験方法の装置を用いて行い、8分の1インチ成形片を水平に保持し、炎は黄色チップのない青色炎の高さを1インチに調整し、試験片端に30秒接炎後の燃焼速度を測定した。

【0084】

【比較例14】実施例11におけるリン酸エステルAを配合しない以外は実施例11と同様に評価を行い、結果を表8に示した。

【0085】

【表8】

27		28	
		実施例11	比較例14
(A) 非ハロゲン 熱可塑性樹脂樹脂 重量部	*リカー*ネート樹脂	50	50
	A B S樹脂	20	20
	A S樹脂	30	30
(B) リン酸エステル 重量部		リン酸エステル A 10	なし
燃焼性 (水平試験)	燃焼速度(mm/sec)	2.2	3.3
	観察	滴下なし	滴下物多い

【0086】

【実施例12】耐衝撃性ポリスチレン樹脂（以下HIPSと略称する）〔旭化成工業（株）製：旭化成ポリスチレン433〕100重量部とリン酸エステルA20重量部をシリンダー温度200℃に設定した二軸押出機にて溶解混練しペレットを得た。このペレットを用いて180℃にて射出成形を行い試験片を得た。この試験片を用いて難燃性の評価を行い結果を表11に示した。

【0087】難燃性の評価はUL-94に規定された水平燃焼試験方法の装置を用いて行い、8分の1インチ試*

*試験片を水平に保持し、炎は黄色チップのない青色炎の高さを1インチに調整し、試験片端に30秒接炎後、消炎までの時間を測定した。

【0088】

【比較例15】実施例12に用いたHIPSを単独で、200℃にて射出成形を行い試験片を得た。この試験片を用いて実施例12と同様に評価を行い結果を表9に示した。

【0089】

【表9】

	実施例12	比較例15
(A) 非ハロゲン熱可塑性樹脂 HIPS樹脂 重量部	100	100
(B) リン酸エステル 重量部	リン酸エステル A 20	なし
平均水平燃焼時間(sec)	6.0	120以上

【0090】

【実施例13】ポリプロピレン〔旭化成工業（株）製：旭化成ポリプロE4201〕34重量部、実施例1で用いたPPEを40重量部、熱可塑性エラストマーA（ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量75%、数平均分子量142000、分子量分布1.05、水素添加前のポリブタジエンの1,2-ビニル結合量が40%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.9%）を8部、熱可塑性エラストマーB（ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、結合スチレン量33%、数平均分子量172000、分子量分布1.05、水素添加前のポリブタジエンの1,2-ビニル結合量が40%、ポリブタジエン部の水素添加率が99.9%）を12部、パラフィンオイル〔出光興産社製：ダ※50

※イアナプロセスオイルPW-380〕を6部、リン酸エステルAを25重量部をヘンシェルミキサーで混合し、280℃に設定したPCM-30二軸押出機にて溶解混練しペレットを得た。このペレットを用いて280℃にて射出成形を行い試験片を得た。この試験片を用いた評価の結果を表10に示した。

【0091】燃焼性の評価はUL-94に規定された水平燃焼試験方法に準じて行い消炎までの時間を測定した。組成物の加水分解性の評価は高温高湿暴露試験後の成形品の外観変化、重量%で示した吸水率の評価によった。高温高湿暴露試験は試験片を100℃、1.2気圧飽和水蒸気下で196時間暴露することにより行った。

【0092】

【比較例16】実施例13におけるリン酸エステルAをリン酸エステルDに代えた以外は、実施例13と同様に

評価を行い、結果を表10に示した。

*表10に示した。

【0093】

【0094】

【比較例17】実施例13においてリン酸エステルAを配合しない以外は実施例13と同様に評価を行い結果を*

【表10】

		実施例13	比較例16	比較例17
(A) 非ハロゲン 熱可塑性樹脂 重量部	*リフ・ロレソ	34	34	34
	PPE	40	40	40
	熱可塑性エラストマー-A	8	8	8
	熱可塑性エラストマー-B	12	12	12
(B) リン酸エステル 重量部		リン酸エステル A 25	リン酸エステル D 25	なし
平均水平燃焼時間(sec)		44	46	120以上
高温高湿暴露試験後の 外観変化		変化なし	変色	—
高温高湿暴露試験後の 吸水率(重量%)		0.1	5.1	—

【0095】

【実施例14】ナイロン-6〔旭化成工業(株)製：ブライト(商標)〕50重量部、実施例1で用いたPPEを35重量部、熱可塑性エラストマー〔旭化成工業(株)製：タフブレン(商標)200〕15重量部、リン酸エステルA25重量部、無水マレイン酸0.5重量部を280℃に設定したPCM-30二軸押出機にて溶解混練しペレットを得た。このペレットを用いて280℃にて射出成形を行い試験片を得た。この試験片を用い※

※実施例1と同様に難燃性の評価を行い結果を表11に示した。

【0096】

【比較例18】実施例14におけるリン酸エステルAを配合しない以外は実施例14と同様に評価を行い、結果を表11に示した。

【0097】

【表11】

		実施例14	比較例18
(A) 非ハロゲン 熱可塑性樹脂 重量部	ナイロン-6	50	50
	PPE	35	35
	ゴム状重合体	15	15
(B) リン酸エステル 重量部		リン酸エステル A 25	なし
燃焼性(UL-94判定)		V-0	V-2OUT

V2-OUT : V-2 の規格に達しないことを意味する

【0098】

【発明の効果】本発明の非ハロゲン熱可塑性樹脂組成物は、従来の難燃性樹脂組成物に比べ、難燃剤の変性、揮発、ブリード等の問題がなく、成形品の変色、ふくれ、★

★吸水による電気的特性の悪化のない、且つ長期間の使用、リサイクル使用、ひいては過酷な条件下にも初期特性を維持する優れた難燃性の非ハロゲン熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 71/12	L Q M			
	L Q P			
77/00	K L B			